

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4578048号  
(P4578048)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int.Cl.

F I

**B O 1 J 38/48 (2006.01)**

B O 1 J 38/48 Z A B A

請求項の数 7 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-181180 (P2002-181180)</p> <p>(22) 出願日 平成14年6月21日 (2002.6.21)</p> <p>(65) 公開番号 特開2005-199108 (P2005-199108A)</p> <p>(43) 公開日 平成17年7月28日 (2005.7.28)</p> <p>審査請求日 平成17年5月24日 (2005.5.24)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000211307 中国電力株式会社 広島県広島市中区小町4番33号</p> <p>(74) 代理人 100101236 弁理士 栗原 浩之</p> <p>(72) 発明者 白倉 茂生 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内</p> <p>審査官 西山 義之</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱硝触媒再生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

排煙脱硝装置の脱硝触媒の再生方法において、実質的に塩素及び洗浄成分を含有しないで常温の再生水の中に発泡が終了するまで1～30分間浸漬するだけの処理をした後、取り出して水を切る再生工程と、前記再生工程で使用した再生水を、重金属処理工程を経ることなく廃水処理設備で処理する処理工程とを具備することを特徴とする脱硝触媒再生方法。

【請求項2】

請求項1において、前記脱硝触媒を再生水の中から取り出した後、水洗することを特徴とする脱硝触媒再生方法。

【請求項3】

請求項1又は2において、前記再生工程で使用された再生水を、そのまま複数回他の脱硝触媒の再生工程で繰り返し使用した後、前記処理工程で処理することを特徴とする脱硝触媒再生方法。

【請求項4】

請求項1～3の何れかにおいて、前記脱硝触媒を浸漬する再生水をそのまま複数回繰り返し使用した後、前記処理工程で処理することを特徴とする脱硝触媒再生方法。

【請求項5】

請求項1～4の何れかにおいて、再生した脱硝触媒を乾燥することなく前記排煙脱硝装置にセットすることを特徴とする脱硝触媒再生方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れかにおいて、再生した脱硝触媒の触媒性能を確認した後、前記排煙脱硝装置にセットすることを特徴とする脱硝触媒再生方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れかにおいて、再生した脱硝触媒を、排ガスの送通方向が逆転するように逆向きにして前記排煙脱硝装置にセットすることを特徴とする脱硝触媒再生方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、火力発電所などの排煙脱硝装置で使用される脱硝触媒の再生方法に関する。 10

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、石油、石炭、ガスなどを燃料とした火力発電所のボイラ及び各種大型ボイラ、その他の廃棄物焼却装置などには排煙脱硝装置が設けられており、排煙脱硝装置には、複数層の脱硝触媒が内蔵されている。

## 【0003】

脱硝触媒としては、一般的には、担体として  $TiO_2$  等、活性成分として  $V_2O_5$  等を用い、助触媒成分としてタングステンやモリブデンの酸化物が添加されたものであり、 $VO_x - WO_y - TiO_2$  や  $VO_x - MoO_y - TiO_2$  のような複合酸化物の形態のもが使用されている。 20

## 【0004】

また、触媒形状としては、一般的には、ハニカムタイプや板状タイプが使用されている。ハニカムタイプには、基材でハニカム形状を製造した後、触媒成分をコーティングしたコート形、基材に触媒成分を混練して成形した混練形、ハニカム形状の基材に触媒成分を含浸させた含浸形などがある。板状のものとは、芯金又はセラミックスに触媒成分をコーティングしたものである。

## 【0005】

何れにしても、このような脱硝触媒の使用を続けていくと、触媒表面及び内部に触媒性能を劣化させる物質（以下、劣化物質という）が付着又は溶解することにより、触媒性能が低下して行くという問題がある。 30

## 【0006】

そこで、従来より、脱硝触媒の再生方法が種々検討されている。

## 【0007】

例えば、摩耗剤により排ガス通路内面を研磨する方法（特開平 1 - 119343 号公報）、劣化した脱硝触媒の表面部分を削り落とし新たな触媒活性面を出現させる方法（特開平 4 - 197451 号公報）、微粒体を同伴した気体を貫通孔に通過させて異物を除去する方法（特開平 7 - 116523 号公報）など、物理的に劣化部位や異物を除去して活性面を出現させる方法が検討されている。

## 【0008】

また、pH 5 以下の酸、または pH 8 以上のアルカリにより洗浄する方法（特開昭 64 - 80444 号公報）、水又は希無機酸水溶液で洗浄した後、0.1 ~ 5 重量%のしゅう酸水溶液で洗浄し、さらに水洗により触媒に残留するしゅう酸を除去する方法（特開平 7 - 222924 号公報）、50 以上 80 以下の水で洗浄した後に乾燥する方法（特開平 8 - 196920 号）など洗浄により触媒性能を復元する方法が検討されている。 40

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、物理的に研磨等する方法は、作業が煩雑であったり、再生作業により脱硝触媒自体が割れたり破壊されたりするという問題がある。

## 【0010】

一方、脱硝触媒を洗浄する場合には、一般的には、アルカリ成分はアルカリ水溶液や熱水 50

等による洗浄により除去され、また、バナジウムを主体とする重金属成分の除去にはしゅう酸水溶液による洗浄が効果的であるとされているが、十分ではないためか、さらに、種々の洗浄成分を使用した洗浄方法が検討されている。

【0011】

例えば、バナジウムが付着して $\text{SO}_3$ 転化率が上昇した脱硝触媒を活性再生する方法において、0.1～30%クエン酸水溶液及び0.1～20%硫酸水溶液で洗浄する方法（特開平10-156192号公報）、脱硝性能が低下した脱硝触媒の再生にあたり、洗浄液中のフッ化水素酸濃度を0.3～3重量%とし、洗浄液の濃度を20～80に維持して触媒を洗浄する方法（特開平10-235209号公報）、重質油焚きボイラ等での使用によりNa, K分が付着して脱硝率が低下し、また燃料中に含まれるバナジウム分が付着して $\text{SO}_3$ 転化率が上昇した脱硝触媒を再生させる脱硝触媒の活性再生方法において、無機アルカリ水溶液及び酸化剤溶液で洗浄する方法（特開平10-156193号公報）、硫黄酸化物により活性劣化したバナジウム化合物と酸化チタンを含有する脱硝触媒を、加熱または酸によりアンモニアが発生する物質を含む水溶液と接触させて加熱または酸処理した後、乾燥し、空气中で焼成する方法（特開2000-107612号公報）、石炭焚ボイラの排ガス中でヒ素化合物の被毒により脱硝性能が低下した脱硝触媒の再生にあたり、洗浄液中の硫酸又はアンモニアの濃度を0.05～20重量%とし、洗浄液の温度を10～90に維持して、脱硝触媒を該洗浄液中に浸漬した後、水洗する方法（特許第3059136号公報）などが提案されている。

10

【0012】

また、洗浄後の廃液の処理について検討されており、例えば、バナジウム分が付着した脱硝触媒を、有機酸水溶液、無機酸水溶液、アルカリ水溶液を含む洗浄液で洗浄して活性を再生させる脱硝触媒の活性再生方法において、洗浄後の廃液にイオンとして溶出したバナジウム分をイオン交換によって除去して上記廃液を再生する方法（特開平10-33482号公報）、ボイラからの燃焼排ガスの脱硝に使用して脱硝性能の低下又は $\text{SO}_2$ 酸化能が上昇した脱硝触媒を、水又はしゅう酸水溶液で再生処理して性能を回復させる際に発生する再生水又は再生しゅう酸水溶液を、上記ボイラの炉内に注入する方法（特許2994769号公報）などが提案されている。

20

【0013】

このように、依然として脱硝触媒を洗浄することによる再生方法及び再生に使用した洗浄廃液の処理について種々検討されているが、未だ満足できるものは開発されていない。

30

【0014】

本発明はこのような事情に鑑み、劣化した脱硝触媒の触媒活性を容易に回復することができ、作業も簡便であり、作業効率も良好な脱硝触媒再生方法を提供することを課題とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために種々検討を重ねた結果、脱硝触媒、特に石炭焚ボイラの排煙脱硝装置に使用された脱硝触媒は、常温の純水中に浸漬するだけでその触媒活性を十分に回復でき、また、処理した再生水は繰り返し使用でき、且つ処理する際にも重金属が含まれることがないので、比較的容易に処理できることを知見し、本発明を完成させた。

40

【0016】

すなわち、種々検討の結果、特に、石炭発電所では、脱硝触媒の表面を被覆して脱硝性能を低下させているのは、Ca成分（アルカリ成分）とS成分（酸性成分）であるが、これらは常温の純水に浸漬するだけで容易に溶出除去でき、脱硝性能が十分に回復することを見出し、本発明を完成させた。

【0017】

かかる本発明の第1の態様は、排煙脱硝装置の脱硝触媒の再生方法において、実質的に塩素及び洗浄成分を含有しないで常温の再生水の中に発泡が終了するまで1～30分間浸漬するだけの処理をした後、取り出して水を切る再生工程と、前記再生工程で使用した再

50

生水を、重金属処理工程を経ることなく廃水処理設備で処理する処理工程とを具備することを特徴とする脱硝触媒再生方法にある。

【0018】

かかる第1の態様では、実質的に常温の純水中に脱硝触媒を発泡が終了するまで1～30分間浸漬するだけで、脱硝性能を低下させている阻害物質を容易に溶出除去することができ、脱硝性能を回復することができる。

【0021】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記脱硝触媒を再生水の中から取り出した後、水洗することを特徴とする脱硝触媒再生方法にある。

【0022】

かかる第2の態様では、水中から取り出した脱硝触媒を水洗することにより、触媒表面に付着した塵等の異物を除去することができる。

【0023】

本発明の第3の態様は、第1又は2の態様において、前記再生工程で使用された再生水を、そのまま複数回他の脱硝触媒の再生工程で繰り返し使用した後、前記処理工程で処理することを特徴とする脱硝触媒再生方法にある。

【0024】

かかる第3の態様では、脱硝触媒を再生するため、再生工程で使用された再生水を繰り返し使用することにより、水の節約及び余分な廃液を低減することができる。

本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様において、前記脱硝触媒を浸漬する再生水をそのまま複数回繰り返し使用した後、前記処理工程で処理することを特徴とする脱硝触媒再生方法にある。

かかる第4の態様では、脱硝触媒を再生するため、脱硝触媒を浸漬する再生水を繰り返し使用することにより、水の節約及び余分な廃液を低減することができる。

【0025】

本発明の第5の態様は、第1～4の何れかの態様において、再生した脱硝触媒を乾燥することなく前記排煙脱硝装置にセットすることを特徴とする脱硝触媒再生方法にある。

【0026】

かかる第5の態様では、脱硝触媒を乾燥する乾燥工程を排除して排煙脱硝装置にセットすることができる。

【0027】

本発明の第6の態様は、第1～5の何れかの態様において、再生した脱硝触媒の触媒性能を確認した後、前記排煙脱硝装置にセットすることを特徴とする脱硝触媒再生方法にある。

【0028】

かかる第6の態様では、再生した脱硝触媒の触媒性能を確認し、再生の効果を確認して使用することにより、脱硝性能を確実に維持することができる。

【0029】

本発明の第7の態様は、第1～6の何れかの態様において、再生した脱硝触媒を、排ガスの送通方向が逆転するように逆向きにして前記排煙脱硝装置にセットすることを特徴とする脱硝触媒再生方法にある。

【0030】

かかる第7の態様では、再生した脱硝触媒を逆向きに使用することにより、実質的に脱硝に關与する部位を前回の使用状態と変更することができ、脱硝性能をさらに高く維持することができる。

【0031】

なお、本発明方法により再生処理を行うかどうかの見極めは、脱硝触媒の使用期間に応じて定期的に行ってもよいが、複数層ある脱硝触媒が均一に劣化するものではなく、使用条件に応じて劣化する順番、劣化する期間などが異なる。

【0032】

10

20

30

40

50

従って、各脱硝触媒の劣化状態を精度よく把握した上で、所定の程度以上劣化した場合に上述した再生処理を施すのが好ましい。

【0033】

複数層の脱硝触媒の劣化状態を把握するためには、各触媒層の $\text{NO}_x$ 濃度及び未反応 $\text{NH}_3$ 濃度を測定し、 $\text{NO}_x$ 濃度から各触媒層の脱硝率及び負担率を算出することにより、性能の劣化したものを判断するようにしてもよい（特公平7-47108号公報）が、このように $\text{NO}_x$ 濃度に基づいて算出した負担率から判断した場合には、本当に性能が劣化した触媒層を把握することが難しいので、以下の方法に従って脱硝触媒の劣化状態を管理するのが好ましい。

【0034】

すなわち、各脱硝触媒の入口側及び出口側の $\text{NO}_x$ 濃度及び $\text{NH}_3$ 濃度を測定すると共に、入口モル比 = 入口 $\text{NH}_3$  / 入口 $\text{NO}_x$ を考慮して脱硝率を測定し、該脱硝率に基づいて各脱硝触媒の性能評価を行うようにするのが好ましい。

かかる方法では、各脱硝触媒の出入口での $\text{NO}_x$ 濃度及び $\text{NH}_3$ 濃度を測定して入口モル比を考慮して脱硝率を測定するので、モル比が上がるほど向上する脱硝率を絶対的で且つ確実に評価することができる。

【0035】

また、この場合、脱硝率を、 $\text{NO}_x$ 濃度に基づいて測定してもよいが、 $\text{NH}_3$ 濃度に基づいて測定するのが好ましい。脱硝率を $\text{NO}_x$ 濃度に基づいてではなく $\text{NH}_3$ 濃度に基づいて測定した方が、さらに安定して触媒性能を把握することができるからである。

【0036】

さらに、触媒の劣化状態をさらに正確に把握するためには、実際に脱硝触媒の一部から触媒をサンプリングし、サンプリング触媒について性能評価を行ってもよい。

【0037】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を一実施形態に基づいて説明する。

【0038】

図1には、本発明方法を適用する脱硝触媒を具備した排煙脱硝装置の概略構成を示す。なお、この排煙脱硝装置は、火力発電所に設けられたものであるが、本実施形態の脱硝触媒管理装置はこれに限定されるものではない。

【0039】

同図に示すように、排煙脱硝装置10は、装置本体11の上流側に接続されて火力発電所のボイラ装置に連通する排気ダクト12と、下流側に接続される処理ガスダクト13とを具備し、装置本体11内には、複数層、本実施形態では4層の脱硝触媒14A～14Dが所定の間隔をおいて配置されている。各脱硝触媒14A～14Dは、排気ダクト12から導入された排ガスが順次通過するように設けられており、通過した排ガスと接触して当該排ガス中に含まれる窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を低減するものである。なお、ボイラ装置に連通する排気ダクト12には、ボイラ本体からの排ガス量に応じて $\text{NH}_3$ が注入されるようになっている。

【0040】

ここで、各脱硝触媒14A～14Dの種類、形状等は特に限定されないが、一般的には、担体として $\text{TiO}_2$ 、活性成分として $\text{V}_2\text{O}_5$ が用いられ、八ニカム状又は板状などのタイプがある。

【0041】

本実施形態では、八ニカムタイプを用い、柱状の八ニカムタイプ触媒を複数個並べて組み合わせることにより、各脱硝触媒14A～14Dが構成されている。

【0042】

ここで、脱硝触媒管理装置20においては、各脱硝触媒14A～14Dの入口側及び出口側にはガス採取手段15A～15Eが設けられており、ガス採取手段15A～15Eはそれぞれ $\text{NO}_x$ 濃度測定手段16A～16Eと、 $\text{NH}_3$ 濃度測定手段17A～17Eとに接

10

20

30

40

50

続され、これらの測定結果は、各脱硝触媒 14 A ~ 14 D の脱硝率及び脱硝負担率を算出する脱硝率測定手段 18 へ集められるようになっている。

【0043】

ガス採取手段 15 A ~ 15 E は、所望のタイミングで所望の量のサンプリングガスをサンプリング管を介して採取し、採取したサンプリングガスを  $\text{NO}_x$  濃度測定手段 16 A ~ 16 E 及び  $\text{NH}_3$  濃度測定手段 17 A ~ 17 E へ供給するものである。

【0044】

ガス採取手段 15 A ~ 15 E によるサンプリングガスの採取時は特に限定されないが、発電所の通常運転時に行い、できればガス量が最大になる定格負荷時に行うのが好ましい。また、ガスサンプリングの間隔は最大 6 ヶ月程度としても脱硝触媒 14 A ~ 14 D の性能の管理には十分であるが、頻度を上げれば管理精度が向上するので、例えば、1 ~ 2 ヶ月に 1 回ぐらいの頻度で行うのが好ましい。

また、特に、下流側の触媒層では、 $\text{NH}_3$  濃度が低くなり変動幅が増加するので、管理評価を向上するためには、 $\text{NH}_3$  濃度の測定回数を増大して平均濃度から脱硝率を求めるようにするのが好ましい。

【0045】

また、脱硝率測定手段 18 は、 $\text{NO}_x$  濃度測定手段 16 A ~ 16 E 及び  $\text{NH}_3$  濃度測定手段 17 A ~ 17 E からの測定結果を取得し、これらの測定結果から各脱硝触媒 14 A ~ 14 D の脱硝率及び脱硝負担率を算出するものである。

【0046】

ここで、各脱硝触媒 14 A ~ 14 D の入口モル比 = 入口  $\text{NH}_3$  / 入口  $\text{NO}_x$  を考慮して、 $\text{NH}_3$  濃度に基づいた脱硝率 を下記式に基づいて算出する。

【0047】

【数 1】

$$\eta = \frac{(\text{入口}\text{NH}_3 - \text{出口}\text{NH}_3)}{(\text{入口}\text{NH}_3 - \text{出口}\text{NH}_3 + \text{出口}\text{NO}_x)} \times 100 \times \frac{\text{評価モル比}}{\text{入口モル比}}$$

【0048】

なお、評価モル比とは、脱硝触媒を評価するために設定するモル比であり、任意のモル比を設定することができるが、例えば、発電所の運用モル比程度、例えば、0.8 に設定すればよい。

【0049】

例えば、このように入口モル比を考慮した手法により各脱硝触媒 14 A ~ 14 D の脱硝率を求め、これの大小により各触媒の性能を管理し、脱硝率が所定値より低下した場合、性能が低下した触媒について性能回復のために本発明に係る再生方法を実施する。

【0050】

図 2 には、一実施形態に係る本発明方法の実施の様子を示す。図 2 に示すように、再生処理を施す脱硝触媒 14 は、八ニカムタイプの柱状の脱硝触媒 14 を並べたものであり、これが浸漬できる程度の大きさの再生槽 30 を用意する。再生層 30 には、塩素を実質的に含まない再生水 31、この場合には、純水が貯えられている。なお、塩素を実質的に含まないとは、塩素は触媒活性を阻害するからである。

【0051】

再生水 31 は実質的に中性で、従来から洗浄のために使用されている酸、アルカリ、その他の添加剤を含まないものである。また、温度は常温であり、特別に加熱等する必要はない。ここで、常温とはいわゆる環境温度をいい、例えば、5 ~ 40 程度の温度範囲となる。なお、再生水 31 は、繰り返し使用でき、2 回目以降の再生水 31 には初回の再生処理で溶出した成分が含まれることになるのはいうまでもない。

【0052】

本発明方法を実施するには、まず、脱硝触媒 14 をクレーン 35 等でつり下げ（図 2 (a)）、再生槽 30 の再生水 31 内に浸漬する（図 2 (b) ~ (c)）。ここで、浸漬する

10

20

30

40

50

時間は、数分以上、目安としては、脱硝触媒 14 からの発泡が無くなるまでであり、例えば、1 ~ 30 分程度、好ましくは 5 ~ 15 分程度浸漬すれば十分である。

【0053】

なお、かかる再生効果は再生水に浸漬することによる効果であり、シャワー洗浄などに比べ、短時間(後述する実施例 7 参照)に、阻害物質の溶出が起り、脱硝率の著しい回復がある。

【0054】

ここで、再生水 31 の量は脱硝触媒 14 が浸漬される量であればよいが、体積で脱硝触媒 14 の 2 ~ 3 倍量以上用いるのが好ましい。

【0055】

浸漬した後は、脱硝触媒 14 を取り出して水を切ればよく、乾燥工程を設ける必要はない。すなわち、水を切った脱硝触媒 14 を排煙脱硝装置にセットして装置を動作させればよく、これは、例えば、軽油による立ち上げの際の温風で十分に乾燥されるからである。勿論、乾燥、例えば、天日干ししてから装置にセットしてもよいことはいうまでもない。

【0056】

また、脱硝触媒 14 を再生水 31 から取り出した後、シャワーによる水洗を行ってもよい。この場合にも、実質的に塩素を含有しない水を使用する。これは特に再生水 31 を繰り返し使用した場合に必要であり、脱硝触媒 14 の表面に付着したゴミなどの異物を洗い流すのが目的である。

【0057】

このように再生処理した脱硝触媒は、排煙脱硝装置に元の状態と同様に設置すればよいが、排ガスの送通方向を逆転するように逆向きに配置してもよい。脱硝触媒のうち劣化の程度が大きいのは送通方向の上流側であることが確認されたので、再生した後、逆向きに使用することにより、脱硝触媒の使用領域の均一化を図ることができる。なお、排ガスの送通方向の上流側のみが脱硝反応に大きく関与しているという本出願人の新たな知見に基づくものである。

【0058】

また、再生処理した脱硝触媒は、触媒活性が新品同様に復活したものであるが、念のために再生した脱硝触媒から一部分の触媒をサンプリングし、サンプリング触媒について性能評価を行った上で排煙脱硝装置へ戻してもよい。例えば、触媒層の入口側の部位から、50 mm x 50 mm x 100 mm (長さ) に切り出し、性能試験装置にセットし、ガス条件を実機設計値にあわせて試験ガスを流し、出口側の NO<sub>x</sub> 濃度及び NH<sub>3</sub> 濃度を測定して脱硝率を測定することにより脱硝性能を評価し、再生が完全に行われたかどうかを判断することができる。

【0059】

さらに、本発明方法に使用する再生水は、30 回程度まで繰り返し使用できることが実証されているが、使用した再生水には、従来のしゅう酸洗浄などと異なり、重金属成分が含まれることがないので、重金属処理工程などを経ることなく、例えば、火力発電所などの通常の廃水処理設備で処理することができるという利点がある。

【0060】

また、本発明の再生処理方法を実施する前に、従来の研磨処理を施してもよく、この場合には研磨処理では除去が不十分な阻害物質を確実に除去できる。

【0061】

以上説明したように、本発明の再生効果は脱硝触媒を再生水に浸漬することにより、短時間で得ることができ、また、再生水は 30 回程度まで繰り返し使用することができる。この点をシャワー洗浄と比較すると、シャワー洗浄では浸漬する以上に時間がかかり、また、シャワー洗浄で洗浄水を繰り返し使用しようとする、大型のポンプが必要となり、ノズル詰まりの問題も出てくる。したがって、シャワー洗浄では新鮮な水を大量に使用する必要があることになる。

【0062】

(実施例1)

実際の石炭火力発電所の排煙脱硝装置(図1と同様に4層の脱硝触媒を具備する)で約63000時間使用して劣化した脱硝触媒を取り出し、常温(約25℃)の純水中に浸漬し、再生した。浸漬は約10分とし、取り出し後、シャワーで簡単に水洗した。

【0063】

(実施例2)

実施例1で再生した脱硝触媒を排煙脱硝装置へセットし、さらに約28300時間使用した後(通算、約91300時間使用)、再度、実施例1と同様に再生した。

【0064】

(実施例3)

実際の石炭火力発電所で、約91300時間使用した脱硝触媒を30分割し、常温の純水を繰り返し使い、実施例1と同様な再生処理を30回繰り返した。

【0065】

(実施例4、5)

実際の重油火力発電所で、それぞれ約21100時間使用した脱硝触媒について、実施例1と同様に再生処理した。

【0066】

(比較例1)

常温水の代わりに80℃の温水(純水)を使用した以外は、実施例1と同様にして再生処理を行った。

【0067】

(比較例2)

脱硝触媒の貫通孔内に研磨剤を充填し、脱硝触媒を貫通孔の長手方向に微振動させることにより、表面研磨を行った。研磨量は微振動時間でコントロールし、平均として約40μmの厚さだけ研磨した。

【0068】

(実施例6)

比較例2によって研磨処理した脱硝触媒について、実施例1と同様な再生処理を施した。

【0069】

(実施例7)

実施例1と同様に再生処理を行ったが、純水中への浸漬時間を1分、10分、30分、60分と変化させた。

【0070】

(試験例1)

実施例1及び2の再生脱硝触媒について、触媒をサンプリングし、各触媒を以下に示す性能評価方法により性能評価を行った。

【0071】

触媒は、各触媒層の入口側の部位から、50mm×50mm×100mm(長さ)に切り出し、性能試験装置にセットし、ガス条件をモル比(入口モル比=入口NH<sub>3</sub>/入口NO<sub>x</sub>)で0.6、0.82、1.0、1.2として脱硝率を上述した式に示すようにNH<sub>3</sub>濃度に基づいて測定した。この結果を図3に示す。

【0072】

なお、比較対照品として、新品のもの、再生前(実施例1の再生前:63000時間使用品)、再再生前(実施例2の再生前:再生後28300時間使用品)についても同様に脱硝率を測定した。

【0073】

この結果、実施例1及び2のように、純水に浸漬するだけで触媒活性が新品に近い状態まで回復することが認められた。なお、実施例2については、再再生前においても大きく脱硝率が低下してはいなかったが、実施例1と同じレベルまで回復されたことが認められた。

。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 4 】

( 試 験 例 2 )

実施例 3 の 1 回目 ~ 3 0 回目の再生品を 5 回目毎に抽出し、試験例 1 と同様に脱硝率を測定した。この結果を図 4 に示す。

## 【 0 0 7 5 】

なお、比較対照品として、新品と水洗前（再生前）のものについて脱硝率を測定した。

## 【 0 0 7 6 】

この結果、同一の再生水を 3 0 回繰り返し使用しても、同様な再生効果が得られることが判明した。

## 【 0 0 7 7 】

( 試 験 例 3 )

実施例 4 及び 5 について、再生前及び再生後脱硝率を試験例 1 と同様に測定した。また、比較対照品として、新品のものについても同様に脱硝率を測定した。

この結果を図 5 に示す。

## 【 0 0 7 8 】

この結果、重油火力発電所の脱硝触媒についても同様に再生効果が期待できることが認められた。

## 【 0 0 7 9 】

( 試 験 例 4 )

実施例 1 の再生前と再生後の触媒表面の阻害物質及び触媒成分の濃度を、X 線マイクロアナライザにより測定した。この結果を表 1 及び図 6 に示す。

## 【 0 0 8 0 】

この結果、触媒活性阻害物質である  $\text{CaO}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{NaO}$  は再生処理により溶出したことが認められた。また、これにより、触媒活性に直接関係する  $\text{TiO}_2$  や  $\text{WO}_3$  の表面濃度が上昇して触媒活性が回復したことが裏付けられた。なお、従来、触媒活性を阻害するといわれていた  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの灰は触媒活性には大きく影響を与えず、再生処理で除去できなくても触媒活性を十分に回復できることが認められた。

## 【 0 0 8 1 】

【表 1】

成分		再生前(%)	再生後(%)
反応阻害	CaO	5.36	0.35
	SO <sub>3</sub>	10.84	3.67
	NaO	0.28	0.19
触媒	TiO <sub>2</sub>	24.2	37.3
	WO <sub>3</sub>	1.25	2.53
灰	SiO <sub>2</sub>	43.5	44.8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.09	3.69

## 【 0 0 8 2 】

( 試 験 例 5 )

実施例 1 及び比較例 1 , 2 について、試験例 1 と同様に脱硝率をモル比 0 . 8 2 及び 1 . 0 にて測定し、下記式に基づいて算出した再生率及び回復率を比較した。この結果を表 2 及び表 3 に示す。なお、比較対照品として新品の脱硝率を示す。

## 【 0 0 8 3 】

この結果、実施例 1 で常温の純水で処理したものは、80 の温水で処理した比較例 1 及び研磨処理した比較例 2 と同等の回復率を示すことが認められた。

【0084】

【数 2】

$$\text{再生率 (\%)} = \frac{(\text{再生後の脱硝率}) - (\text{再生前の脱硝率})}{(\text{新品の脱硝率}) - (\text{再生前の脱硝率})}$$

【0085】

【数 3】

$$\text{回復率 (\%)} = \frac{(\text{再生後の脱硝率})}{(\text{新品の脱硝率})}$$

10

【0086】

【表 2】

モル比=0.82	再生前脱硝率	再生後脱硝率	再生率	回復率
新品	81.0			
実施例 1	77.2	80.2	79%	99%
比較例 1	79.2	80.8	61%	100%
比較例 2	76.3	79.4	65%	98%

20

【0087】

【表 3】

モル比=1.0	再生前脱硝率	再生後脱硝率	再生率	回復率
新品	94.4			
実施例 1	87.1	91.8	64%	97%
比較例 1	84.5	91.8	74%	97%
比較例 2	83.4	92.2	80%	98%

30

【0088】

(試験例 6)

実施例 1 及び 6 並びに比較例 2 について、再生前及び再生後の触媒の表面の障害物質の濃度 (CaO 及び SO<sub>3</sub>) の元素濃度を、X 線マイクロアナライザにより測定した結果を図 7 に示す。なお、結果は複数回測定した結果の平均値及びばらつきを示した。

40

【0089】

この結果、実施例 1 の常温純水による再生処理では研磨処理による比較例 2 と比較して障害物質が低減していることがわかった。また、研磨処理の後常温純水で処理した実施例 6 では、比較例 2 より障害物質が低減しており、効果が得られることがわかった。

【0090】

従って、本発明に係る再生処理方法は、従来の研磨処理による再生の後に施しても効果的であり、これも本発明の範囲であることが明らかとなった。

【0091】

(試験例 7)

50

実施例 7 の再生前及び再生後の触媒表面の成分濃度を、X 線マイクロアナライザにより測定した結果を図 8 に示す。

【 0 0 9 2 】

この結果より、阻害物質である  $\text{CaO}$ 、 $\text{SO}_3$  及び  $\text{NaO}$  の濃度は、浸漬 1 分のものと、浸漬 60 分のものとは優位性を示す程度の差違は認められなかった。

【 0 0 9 3 】

( 試験例 8 )

実施例 1 で使用した再生液に溶出している成分を分析した。また、比較対照のため、純水の代わりに 0.1N しゅう酸、1N 塩酸、0.1N 硝酸、1N 硝酸、0.3% EDTA、3% EDTA、5% 過酸化水素水について処理した結果を表 4 に示す。なお、全て常温で

10

【 0 0 9 4 】

この結果、純水処理の場合には、触媒成分である  $\text{Ti}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{V}$  などの重金属が全く溶出しないことが明らかとなった。また、実施例 1 については、阻害成分である  $\text{CaO}$ 、 $\text{SO}_3$  及び  $\text{NaO}$  が溶出していることが確認された。

【 0 0 9 5 】

【表 4】

		触媒成分			被覆成分		アルカリ金属	
再生液		Ti	W	V	Si	Ca	Na	K
純水 (実施例 1)		—	×	—	△	○	○	△
しゅう酸	0.1N	◎	◎	△	△	○	○	△
塩酸	1N	◎	×	△	△	○	○	△
硝酸	0.1N	△	×	△	△	○	○	△
硝酸	1N	◎	×	△	△	○	○	△
EDTA	0.3%	○	◎	△	◎	○	△	△
EDTA	3%	◎	◎	△	◎	○	◎	△
過酸化水素	5%	○	◎	○	△	○	○	△

20

30

— : 全く溶けない (10mg/kg・触媒 以下)

40

× : ほとんど溶けない (10~100mg/kg・触媒)

△ : わずかに溶ける (100~500mg/kg・触媒)

○ : かなり溶ける (500~1000mg/kg・触媒)

◎ : よく溶ける (1000~10000mg/kg・触媒)

\* : かなりよく溶ける (10000mg/kg・触媒 以上)

50

## 【 0 0 9 6 】

## 【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明によると、脱硝触媒、特に石炭焚ボイラの排煙脱硝装置に使用された脱硝触媒は、常温の純水中に浸漬するだけでその触媒活性を十分に回復でき、また、処理した再生水は繰り返し使用でき、且つ処理する際にも重金属が含まれることがないので、比較的容易に処理できるという効果を奏する。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明方法を適用する脱硝触媒を使用した排煙脱硝装置の概略構成を示す図である。

【 図 2 】 本発明の一実施形態に係る再生方法を説明する図である。

10

【 図 3 】 本発明の試験例 1 の結果を示す図である。

【 図 4 】 本発明の試験例 2 の結果を示す図である。

【 図 5 】 本発明の試験例 3 の結果を示す図である。

【 図 6 】 本発明の試験例 4 の結果を示す図である。

【 図 7 】 本発明の試験例 6 の結果を示す図である。

【 図 8 】 本発明の試験例 7 の結果を示す図である。

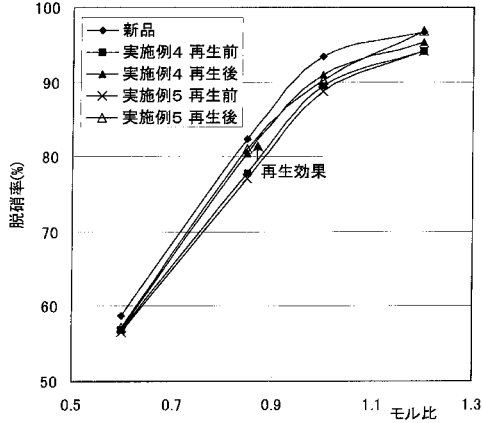
## 【 符号の説明 】

- 1 0 排煙脱硝装置
- 1 1 装置本体
- 1 2 排気ダクト
- 1 3 処理ガスダクト
- 1 4 , 1 4 A ~ 1 4 D 脱硝触媒
- 1 5 A ~ 1 5 E ガス採取手段
- 1 6 A ~ 1 6 E  $\text{NO}_x$  濃度測定手段
- 1 7 A ~ 1 7 E  $\text{NH}_3$  濃度測定手段
- 1 8 脱硝率測定手段
- 3 0 再生槽
- 3 1 再生水

20

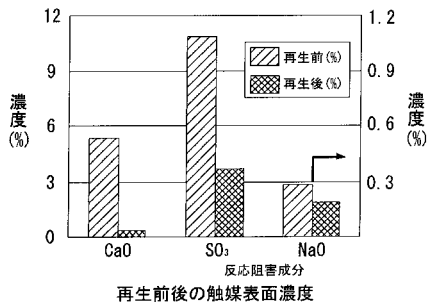


【 図 5 】



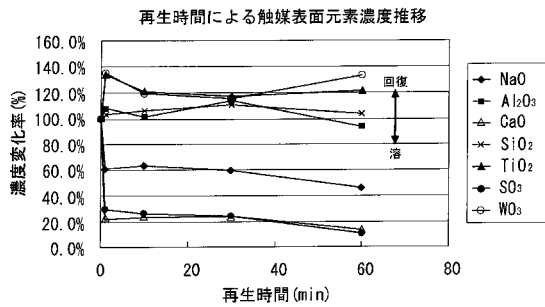
重油火力発電所脱硝触媒の再生効果

【 図 6 】



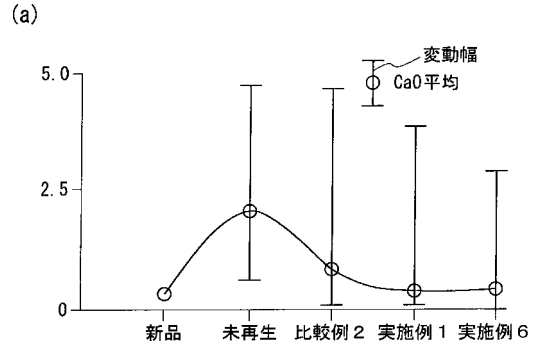
再生前後の触媒表面濃度

【 図 8 】

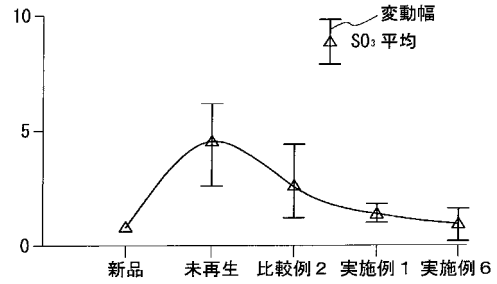


再生時間による触媒表面元素濃度推移

【 図 7 】



(b)



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭59-062350(JP,A)  
特開昭53-125964(JP,A)  
特開昭52-027091(JP,A)  
米国特許第06241826(US,B1)  
特表2000-514351(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

B01D 53/86

B01D 53/94